

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁶: C11D 1/825, B01F 17/00, C23G 1/24, B03D 1/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/05441 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Februar 1995 (23.02.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02585 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. August 1994 (04.08.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 27 327.0 13. August 1993 (13.08.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FABRY, Bernd [DE/DE]; Danziger Strasse 31, D-41352 Korschenbroich (DE). WEGENER, Ingo [DE/DE]; Am Falder 133, D-40589 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: DETERGENT MIXTURES (54) Bezeichnung: DETERGENSGEMISCHE <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}^1\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}^2 \quad (I) \end{array}$ </div> (57) Abstract <p>New detergent mixtures contain (a) mixed ethers having the formula (I), in which R¹ stands for a strictly linear residue with 8 to 10 carbon atoms, R² stands for an alkyl residue with 1 to 4 carbon atoms or for a benzyl residue, m equals numbers from 0.5 to 2 and n equals numbers from 6 to 9; and (b) at least one additional non-ionic surfactant selected in the group formed by fatty alcohol polyethyleneglycol ethers with limited homologue distribution, fatty alcohol polypropyleneglycol/polyethyleneglycol ethers, fatty acid polyglycol esters, fatty acid amide polyglycol ethers, fatty amine polyglycol ethers, alkoxyated triglycerides, alkyl and/or alkenyl oligoglycosides, fatty acid N-alkylpolyhydroxyalkyl amides, polyol fatty acid esters, sugar esters, sorbitan esters, polysorbates, phosphoric acid esters or amine oxides. These mixtures are suitable for preparing numerous non-foaming or foam-inhibited surface active agents, such as detergents for dishwashers, clear rinsing agents, bottle cleaning agents, dispersing agents, universal detergents, flotation collectors, etc.</p>		

(57) Zusammenfassung

Vorgeschlagen werden neue Detergensgemische, enthaltend a) Mischether der Formel (I), in der R¹ für einen streng linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R² für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, m für Zahlen von 0,5 bis 2 und n für Zahlen von 6 bis 9 steht, und b) mindestens ein weiteres nichtionisches Tensid, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Fettalkoholpolyethylenglycolethern mit eingengter Homologenverteilung, Fettalkoholpolypropylen-glycol/polyethylenglycolethern, Fettsäurepolyglycolestern, Fettsäureamidpolyglycolethern, Fettaminpolyglycolethern, alkoxylierten Triglyc-eriden, Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden, Polyolfettsäureestern, Zuckerestern, Sorbi-tanestern, Polysorbaten, Phosphorsäureestern oder Aminoxiden. Die Gemische eignen sich zur Herstellung zahlreicher schaumfreier bzw. schaumreduzierter oberflächenaktiver Mittel, z.B. maschinelle Geschirrspülmittel, Klarspülmittel, Flaschenreinigungsmittel, Dispergiermit-tel, Allzweckreiniger, Flotationssammler etc.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Detergensgemische

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Detergensgemische, enthaltend spezielle Mischether und ausgewählte nichtionische Tenside sowie die Verwendung dieser Gemische zur Herstellung zahlreicher oberflächenaktiver Mittel.

Stand der Technik

Für eine Vielzahl technischer Prozesse ist die Anwesenheit von Schaum äußerst unerwünscht. So kommt es z. B. sowohl bei der maschinellen Reinigung von Bier- oder Milchflaschen als auch der Spritzreinigung von Automobilblechen nicht nur auf die reinigende bzw. entfettende Wirkung der eingesetzten oberflächenaktiven Mittel an, die Vermeidung von Schaum, der die Anlagenfunktionen stark beeinträchtigen kann, ist von gleich großer Bedeutung. Dies gilt um so mehr, als in vielen Fällen hochaktive, jedoch auch starkschäumende anionische Tenside eingesetzt werden.

Das Problem der Schaumregulierung ist freilich seit langer Zeit bekannt und dementsprechend sind aus dem Stand der

- 2 -

Technik eine Vielzahl von mehr oder weniger überzeugenden Problemlösungen bekannt, die in zwei Gruppen eingeteilt werden können:

Bei der einen handelt es sich um Verfahren unter Zugabe von Entschäumern, bei denen es sich vielfach um paraffinische Kohlenwasserstoffe oder Siliconverbindungen handelt. Für die beschriebenen Anwendungen ist dies jedoch in den meisten Fällen unerwünscht. Bei der zweiten Gruppe von Verfahren handelt es sich um den Einsatz von oberflächenaktiven Mitteln, die selbst schaumarm sind und gegebenenfalls zusätzlich noch über entschäumende Eigenschaften verfügen. In der Regel handelt es sich hierbei um nichtionische Tenside oder tensidähnliche Systeme, wie beispielsweise Fettalkoholpropylenglycolether oder Blockpolymere von Ethylen- und Propylenglycol, die allerdings keine ausreichende biologische Abbaubarkeit aufweisen.

Als besonders effektive schaumarme Tenside haben sich endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglycolether, sogenannte "Mischether" am Markt etabliert, die beispielsweise von R. Piorr in *Fat.Sci.Technol.* 89, 106 (1987) beschrieben werden.

Auch die Verwendung von Mischethern als schaumarme Mittel ist in der Patentliteratur umfangreich beschrieben. So sind beispielsweise aus der EP-A 0 124 815 (Henkel) Mischether mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Fettalkyl- und 7 bis 12 Ethylenoxideinheiten in der Polyetherkette als schaumdrückende Zusätze zu schaumarmen Reinigungsmitteln bekannt. Für den gleichen Zweck werden in der EP-B 0 303 928 (Henkel) Octyl-

- 3 -

und/oder Decylmischether mit 3 bis 4 Ethylenoxid-Einheiten vorgeschlagen.

Für die Schaumdämpfung bei der Verarbeitung von Nahrungsmitteln sowie bei Fermentationsprozessen werden in der EP-A 0 180 081 (BASF) Mischether mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Fettalkylrest und EO/PO/EO-Blöcken in der Polyetherkette vorgeschlagen. Gemäß der Lehre der EP-B 0 324 340 (Henkel) können für diesen Zweck auch Mischether mit 6 bis 28 Kohlenstoffatomen im Fettalkylrest und 2 bis 10 Ethylenoxideinheiten in der Polyetherkette eingesetzt werden.

Schließlich werden in der EP-A 0 420 802 (Ciba-Geigy) Netzmittel für die textile Vorbehandlung vorgeschlagen, die einen Gehalt an offenkettigen und/oder endgruppen-verschlossenen Fettalkoholpolyglycolethern aufweisen. Als geeignete Einsatzstoffe werden solche offenbart, die einen Fettalkylrest von mindestens 8, vorzugsweise 9 bis 14 Kohlenstoffatomen und 2 bis 24, vorzugsweise 4 bis 8 Alkylenoxid-Einheiten in der Polyetherkette aufweisen; sie können offenkettig oder aber mit einer C₁-C₈ Alkylgruppe, einem cycloaliphatischen Rest mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen sowie einem Phenylniederalkyl- oder Styrylrest endgruppenverschlossen sein. Gemäß dem einzigen Ausführungsbeispiel wird ausschließlich die Verwendung eines offenkettigen Anlagerungsproduktes von 15 Mol Alkylenoxid an einen C₉-C₁₁-Oxoalkohol offenbart.

Durch Variation der Fettalkoholkomponente, der Alkylenoxidgruppen, des Alkoxylierungsgrades und der Art des Endgruppenverschlusses sind eine Vielzahl von Mischethertypen herstellbar. Die Auswahl der g genannten Schriften, die keinen

- 4 -

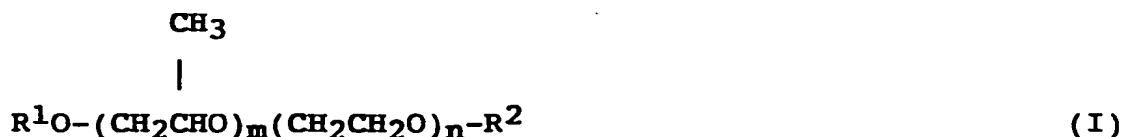
Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, zeigt dementsprechend, daß für die Vielzahl von Anwendungsgebieten auch eine Vielzahl von Mischethern eingesetzt werden.

Es besteht jedoch am Markt ein dringendes Bedürfnis nach einer Vereinheitlichung der Mischethertypen. Konkret bedarf es Mischether bzw. Mischether enthaltender Formulierungen, die mit Vorteil in so unterschiedlichen Bereichen wie der maschinellen Flaschenreinigung, der Dispergierung von Farbstoffen oder dem maschinellen Geschirrspülen eingesetzt werden können. Die Aufgabe der Erfindung ist daher darin zu sehen, eine Lösung für die geschilderten Probleme bereitzustellen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Detergensgemische, enthaltend

- a) Mischether der Formel (I),



in der R^1 für einen streng linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, m für Zahlen von 0,5 bis 2 und n für Zahlen von 6 bis 9 steht, und

- b) mindestens ein weiteres nichtionisches Tensid, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Fettalkohol-

- 5 -

polyethylenglycolethern mit einer Homologenverteilung, Fettalkoholpolypropylenglycol/polyethylenglycolethern, Fettsäurepolyglycolestern, Fettsäureamidpolyglycolethern, Fettaminpolyglycolethern, alkoxylierten Triglyceriden, Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden, Polyolfettsäureestern, Zuckerestern, Sorbitanestern, Polysorbaten, Phosphorsäureestern und Aminoxyden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Kombinationen aus einem sehr speziellen Mischethertyp und ausgesuchten nicht-ionischen Tensiden besonders vorteilhafte Schaum-, Netz-, Spül-, Reinigungs- und Dispergiereigenschaften aufweisen und gut biologisch abbaubar sind. Die erfindungsgemäßen Detergengemische eignen sich daher zum Einsatz in sehr unterschiedlichen Anwendungsbereichen, in denen sie über einen breiten Temperaturbereich wirksam sind.

Die vorliegenden Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen, daß bereits eine geringe Modifizierung der Länge der Fettalkylkette oder des Ethoxylierungsgrades eine signifikante Verschlechterung des Netz- und Schaumvermögens der Mischether sowohl als Einzeltenside als auch in der Abmischung mit nichtionischen Tensiden bewirkt, während eine Steigerung des Propylenglycolgehaltes oder das Einführen von Verzweigungen in den Fettalkylrest die biologische Abbaubarkeit der Produkte sowie deren schaumdrückende Wirkung drastisch verschlechtert.

- 6 -

Mischether

Mischether stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Üblicherweise erfolgt ihre Herstellung über den Weg der WILLIAMSON'schen Ethersynthese, bei dem man Fettalkoholpolyglycolether in Gegenwart starker Basen mit Alkylhalogeniden kondensiert. Verfahren zu ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den Druckschriften DE-OS 28 00 710 (Kuraray) und DE-C1 37 44 525 (Henkel).

Typische Beispiele für Mischether, die als Komponente a) der erfindungsgemäßen Detergensgemische in Frage kommen, sind methyl-, ethyl-, butyl- oder benzyldgruppenverschlossene Anlagerungsprodukte von 0,5 bis 2 Mol Propylenoxid und 6 bis 9 Mol Ethylenoxid an Octanol und/oder Decanol. Aus anwendungstechnischer Sicht bevorzugt sind Mischether der Formel (I), in der R^1 für einen Octylrest, R^4 für einen n-Butylrest, m für Zahlen von 1,2 bis 1,7 und n für Zahlen von 6 bis 8 und insbesondere 7 bis 8 stehen, ideal. Im Hinblick auf Schaumarmut, Netzvermögen und biologische Abbaubarkeit ist ein Mischether hervorzuheben, der durch Anlagerung von zunächst 1,2 Mol Propylenoxid und dann 6 bzw. 7 Mol Ethylenoxid an Octanol und nachfolgenden Endgruppenverschluß mit Butylchlorid zugänglich ist.

Der Begriff "streng linear" ist in diesem Zusammenhang so zu verstehen, daß der Gehalt an verzweigten Species im Fettalkylrest 0,5 Gew.-% nicht übersteigen darf. Damit ist klar gestellt, daß Mischether auf Basis von Oxoalkoholen, deren

- 7 -

Anteil an verzweigten Homologen üblicherweise im Bereich von 5 bis 25 Gew.-% liegt, für die erfindungsgemäßen Netzmittel nicht in Betracht kommen.

NRE-Fettalkoholpolyethylenglycolether

Als zweite nichtionische Tensidkomponente kommen beispielsweise Fettalkoholpolyethylenglycolether mit eingeeengter Homologenverteilung in Betracht, die der Formel (II) folgen,



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und x für Zahlen von 1 bis 12 steht.

Unter dem Begriff "eingeeengte Homologenverteilung" oder "NRE" (= narrow range ethoxylates) sind Produkte zu verstehen, die beispielsweise aus J.Am. Oil.Chem.Soc. 63, 691 (1986) bekannt sind und die gegenüber konventionellen Niotensiden eine signifikant engere, einer Gauss-Verteilung nahekommende Verteilung der Ethoxylierungsgrade im Gemisch der Polyglycolether aufweisen. Vorzugsweise handelt es sich bei den im Sinne der Erfindung als Komponente b) einsetzbaren Fettalkoholpolyethylenglycolethern um Stoffe, die durch Ethoxylierung der entsprechenden Fettalkohole in Gegenwart von calcinierten oder hydrophobierten Schichtverbindungen, insbesondere Hydrotalcit, hergestellt werden. Einschlägige Beschreibungen der Verfahren finden sich z. B. in den beiden Deutschen Patentanmeldungen DE-A1 38 43 713 und DE-A1 40 10 606 (Henkel).

- 8 -

Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 7 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatome, wie z.B. C_{12/14}-Kokosfettalkohol-2,5EO-NRE (Arlypon(R) F, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) oder C_{12/14}-Kokosfettalkohol-3,6-EO-NRE (Dehydol(R) LS-3-NRE).

Fettalkoholpolypropylen-polyethylenglycolether

Als weitere nichtionische Tensidklasse kommen Fettalkoholpolypropylen-polyethylenglycolether der Formel (III) in Betracht,



in der R⁴ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, y für Zahlen von 1 bis 3 und z für Zahlen von 1 bis 5 steht.

Hierbei handelt es sich um asugewählte Fettalkoholpolyglycolether, die durch Anlagerung einer kleinen Mengen Propylenoxid und anschließende Ethoxylierung hergestellt werden können. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften und damit die Einsetzbarkeit ist die Reihenfolge dieser Maßnahmen - zunächst PO-, dann EO-Anlagerung - ebenso bedeutend wie die Menge an PO- und EO-Einheiten.

- 9 -

Typische Beispiele sind Polyglycolether der Formel (III), in der R^4 für einen Alkylrest mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, y für 1 und z für Zahlen von 2 bis 5 steht (Dehydol(R) LS-12, LS-14, LS-15, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG).

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die als Komponente b) besonders vorteilhaft eingesetzt werden kann, stellen Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (IV) dar,



in der R^5 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside.

- 10 -

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (IV) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^5 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxo-synthese anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_9/_{11}$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3).

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^5 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14

- 11 -

Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide

Eine weitere bevorzugte Klasse von Tensiden, die die Komponente b) ausmachen können, stellen Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (V) dar,



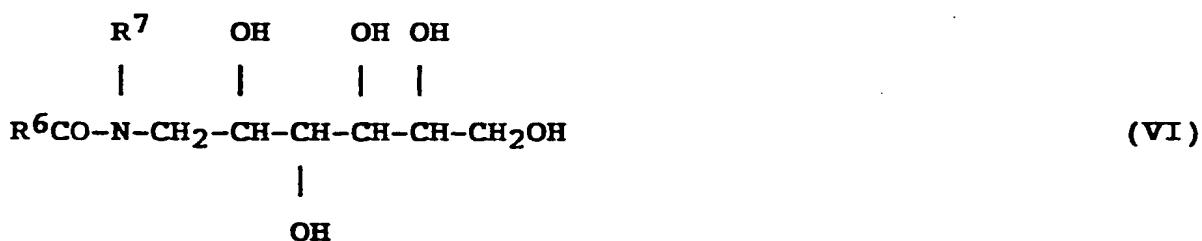
in der R⁶CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁷ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem

- 12 -

Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen.

Vorzugsweise leiten sich die Fettsäureamide von reduzierenden Zuckern, beispielsweise der Maltose, Palatinose und insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäureamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (VI) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyfettsäureamide Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (VI) eingesetzt, in der R^7 für Wasserstoff oder eine Amingruppe steht und R^6CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (VI), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder $C_{12/14}$ -Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden.

- 13 -

Bei den übrigen in Frage kommenden nichtionischen Tenside handelt es sich ebenfalls um bekannte Stoffe, die beispielsweise in J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S.54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S.123-217 beschrieben sind. Vorzugsweise handelt es sich um Verbindungen mit 6 bis 22, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettrest und 1 bis 10, insbesondere 2 bis 7 Alkylenoxideinheiten in der hydrophilen Kette.

Die erfindungsgemäßen Detergensgemische können die Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 4 : 1 bis 1 : 4, und besonders bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2 enthalten. Diesen Angaben gehen jeweils von wasserfreien Komponenten aus. Demzufolge können die Detergensgemische wasserfrei sein, sie können jedoch auch Wasser in Mengen von 10 bis 90, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Gesamtmischung - enthalten und somit als Konzentrate, Pasten oder verdünnte Lösungen in den Handel gebracht werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Detergensgemische sind schaumfrei bzw. schaumarm und können den Schaum in ohnehin schaumarmen Formulierungen weiter senken. Sie verfügen über ein ausgezeichnetes Netz-, Spül-, Reinigungs- und Dispergiervermögen und sind leicht biologisch abbaubar.

- 14 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln, beispielsweise Mitteln zur maschinellen Flaschenreinigung, Mitteln zur Tacuh bzw. Spritzreinigung von Karosserieblechen, Mitteln zur Schaumregulierung in der Zuckerindustrie, Maschinellen Geschirrspülmitteln, Klarspülmitteln, Allzweckreinigern, Dispergiermittel für Farbstoffe sowie Flotationshilfsmittel, in denen sie in Mengen von 1 bis 90, vorzugsweise 2 bis 50 und insbesondere 2 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

- 15 -

Beispiele

I. Prüfung von Netz- und Schaumvermögen sowie Abbaubarkeit

1.1. Netzvermögen

Das Netzvermögen wurde nach der Tauchnetzmethode mit 1 g Aktivsubstanz/l, 20°C, in Wasser von 16°d bestimmt. Zu Einzelheiten der Methode sei auf Tens.Surf.Det. 27, 243 (1990) verwiesen. Bestimmt wurde die Netzzeit t_n in s.

1.2. Schaumvermögen

Das Schaumvermögen wurde nach der Schlagschaummethode mit 1 g Aktivsubstanz/l, 20°C, in Wasser von 16°d bestimmt. Zu Einzelheiten der Methode sei auf Tens.Surf.Det. 27, 243 (1990) verwiesen. Bestimmt wurde der Basisschaum ($t=0$) und der Schaumzerfall nach 5 min in ml.

1.3. Biologische Abbaubarkeit

Die Biologische Abbaubarkeit wurde nach der Methode des Geschlossenen Flaschentests untersucht. Bestimmt wurde die Abbaurate BSB/COD nach 30 Tagen gegen den Standard C_{12/18}-Fettalkohol-10-EO-butylether (100 %). Zu Einzelheiten vgl. Fette, Seifen, Anstrichmitt., 87, 421 (1985).

Die Ergebnisse sind in Tab.1 zusammengefaßt.

Tab.1: Anwendungstechnische Prüfung von Mischethern

Bsp.	R ¹	R ²	m	n	t _n s	Schaum (ml)		BSB/ <u>CSB</u> %rel
						0'	5'	
1	C ₈	C ₄	1,2	7	20	0	0	107
2	C ₈	C ₄	1,2	8	18	0	0	107
3	C ₈	C ₄	1,2	9	19	0	0	106
4	C ₈	C ₄	1,5	8	18	0	0	105
5	C ₈	C ₄	1,7	8	18	0	0	101
6	C _{8/10} *	C ₄	1,2	7	22	0	0	107
7	C _{8/10}	C ₄	1,2	8	21	0	0	107
8	C _{8/10}	C ₄	1,2	9	21	0	0	107
9	C _{8/10}	C ₄	1,5	8	21	0	0	105
10	C _{8/10}	C ₄	1,7	9	21	0	0	100
V1	C ₈	C ₄	1,2	4	23	50	40	103
V2	C ₈	C ₄	1,2	5	23	30	20	102
V3	C ₈	C ₄	1,2	10	28	50	40	97
V5	C _{9/11} #	C ₄	1,2	8	20	30	20	89
V4	C _{12/14} +	C ₄	1,2	7	23	10	5	100
V5	C _{12/14}	C ₄	1,5	7	23	5	0	99
V6	C _{12/14}	C ₄	1,2	8	24	10	5	100
V7	C _{12/14}	C ₄	1,5	9	24	5	0	98

Legende: *) Basis C_{8/10}-Vorlauf-Fettalkohol#) Basis C_{9/11}-Oxoalkohol (35 Gew.-% verzw.Anteile)+) Basis C_{12/14}-Kokosfettalkohol

- 17 -

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Detergensgemische sind in Tab.2 zusammengefaßt. Hierzu wurden jeweils wasserfreie Produkte im Gewichtsverhältnis 1 : 1 abgemischt und das Netzvermögen sowie das Schaumverhalten nach den oben beschriebenen Methoden untersucht. Der Mischether A1 sowie die Niotenside B1 bis B4 sind erfindungsgemäß, der Mischether X1 und das Niotensid C1 dienen zum Vergleich.

Eingesetzte Tenside

A1 : Octanol-1,2PO,7EO-butylether

B1 : C_{12/14}-Kokosfettalkohol-2,5EO-NRE
Arlypon(R) F

B2 : C_{12/14}-Kokosfettalkohol-1PO-4EO
Dehydol(R) LS14,

B3 : C_{12/14}-Kokosfettalkohololigoglucosid (DP=1,3)
Plantaren(R) APG-600 CS-UP

B4 : C_{12/14}-Kokosfettsäure-N-methylglucamid

X1 : Octanol-1,2PO-5EO-butylether

C1 : C_{12/14}-Kokosfettalkohol-2EO (konventionell)
Dehydol(R)-LS 2

Alle Markenprodukte sind Handelsprodukte der Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG.

- 18 -

Tab.2: Anwendungstechnische Prüfung von
Mischether-Niotensid-Mischungen

Bsp.	Mischether	Niotensid	t_n	Schaum (ml)	
				0'	5'
11	A1	B1	18	20	0
12	A1	B2	20	30	0
13	A1	B3	29	25	10
14	A1	B4	21	20	10
V8	A1	C1	20	30	10
V9	X1	B1	30	30	20
V10	X1	B2	20	30	20
V11	X1	B3	42	50	20
V12	X1	B4	25	50	20

Die schaumdämpfende Wirkung der Detergensmischungen wurde nach der Freifallkreislaufmethode bestimmt. Untersucht wurde die Schaumentwicklung von 1 g/l Resolinrot allein sowie unter Zusatz von jeweils 1 g/l Detergensmischung. Die Testgemische wurden dabei innerhalb von $t = 30$ min von $T = 20$ bis auf 54°C aufgeheizt. Die Ergebnisse sind in Tab.3 zusammengefaßt.

Tab.3: Schaumdämpfung von Mischether/Niotensid-Gemischen

Bsp.	Mischether	Niotensid	<u>t</u> min	<u>T</u> °C	<u>Schaumhöhe</u> ml
15	A1	B2	0	20	100
			1	21	90
			5	26	80
			10	31	70
			20	44	60
			30	54	60
V12	ohne	ohne	0	20	300
			30	54	300
V13	X1	B2	0	20	300
			1	21	280
			5	26	270
			10	31	270
			20	44	250
			30	54	250

- 20 -

II. Klarspülmittel

Rezeptur I (erfindungsgemäß)

5,5 Gew.-% Octanol-1,2PO,6EO-butylether
12,0 Gew.-% C_{12/14}-Kokosfettalkohol-1PO,4EO
12,0 Gew.-% Isopropylalkohol
7,0 Gew.-% Citronensäure
0,5 Gew.-% Duftstoff
Wasser ad 100 Gew.-%

Rezeptur II (erfindungsgemäß)

4,5 Gew.-% Octanol-1,2PO,6EO-butylether
2,0 Gew.-% C_{12/14}-Kokosalkyloligoglucosid
11,0 Gew.-% C_{12/14}-Kokosfettalkohol-1PO,4EO
15,0 Gew.-% Isopropylalkohol
7,0 Gew.-% Citronensäure
0,5 Gew.-% Duftstoff
Wasser ad 100 Gew.-%

Rezeptur III (zum Vergleich)

5,5 Gew.-% Octanol-1,2PO,5EO-butylether
12,0 Gew.-% C_{12/14}-Kokosfettalkohol-1PO,4EO
12,0 Gew.-% Isopropylalkohol
7,0 Gew.-% Citronensäure
0,5 Gew.-% Duftstoff
Wasser ad 100 Gew.-%

- 21 -

Zur Beurteilung des Klarspülvermögens wurden die Versuche in der Geschirrspülmaschine Bauknecht GSF 1162 mit enthärtetem Wasser durchgeführt. Dazu wurde das 65°C Normalprogramm gewählt. Im Reinigungsgang wurden 40 ml Somat^(R) Reiniger (Henkel) dosiert. Die Klarspülermenge - Rezepturen I bis III - betrug 3 ml und wurde von Hand bei 50°C im Klarspülgang dosiert. Die Salzbelastung des Wassers lag zwischen 600 und 700 mg/l. Pro Klarspülerrezeptur wurden 3 Spülgänge durchgeführt. Zur Beurteilung der Trocknung sowie des Klarspüleffekts wurden folgende Geschirrteile eingesetzt:

- o Gläser "Neckar-Becher" (Fa. Schott-Zwiesel), 6 Stück
- o Edelstahlmesser "Brasilia" (Fa. WMF), 3 Stück
- o weiße Porzellan-Eßteller (Fa. Arzberg), 3 Stück
- o rote Kunststoffteller "Valon-Eßteller" (Fa. Haßmann), 3 Stück

2.1. Trocknung

15 Minuten nach Beendigung des Spülprogramms wurde die Tür der Geschirrspülmaschine vollständig geöffnet. Nach 5 Minuten wurde die Trocknung durch Auszählen der Resttropfen auf den unten aufgeführten Geschirrteilen bestimmt. Bewertung:

- 22 -

- 0 Punkte = mehr als 5 Tropfen
- 1 Punkt = 5 Tropfen
- 2 Punkte = 4 Tropfen
- 3 Punkte = 3 Tropfen
- 4 Punkte = 2 Tropfen
- 5 Punkte = 1 Tropfen
- 6 Punkte = 0 Tropfen (optimale Trocknung)

2.2. Klarspüleffekt

Nach Beurteilung der Trocknung wurden die Geschirrrteile außerhalb der Geschirrspülmaschine 30 Minuten zum Abkühlen abgestellt und dann unter Beleuchtung in einem schwarzen Kasten visuell abgemustert. Beurteilt wurden die auf dem Geschirr und Besteck verbliebenen eingetrockneten Resttropfen, Schlieren, Beläge, trüben Filme usw. Bewertung:

- 0 Punkte = schlechter Klarspüleffekt
- 6 Punkte = optimaler Klarspüleffekt

Die Ergebnisse sind in Tab.4 zusammengefaßt:

- 23 -

Tab.4: Trocknung der Geschirrrteile/Klarspüleffekt

Bsp	R.	Gläser		Messer		Porzellan		Kunstst.	
		T	KSE	T	KSE	T	KSE	T	KSE
15	I	3,7	6,2	4,0	3,0	5,1	6,3	4,1	5,4
16	II	3,7	6,2	4,1	3,1	5,0	6,4	4,0	5,3
V13	III	2,5	5,8	4,2	1,9	4,0	5,7	4,0	5,1

Legende: R = Rezeptur
T = Trocknung
KSP = Klarspüleffekt

III. Dispergiervermögen für Farbstoffe

Das Dispergiervermögen der erfindungsgemäßen Detergensgemische wurde an Hand der Filtration verschiedener Farbstoffdispersionen durch ein Papierfilter (AATCC-Test) ermittelt. Hierbei wird eine Dispersion mittels Vakuum durch zwei Papierfilter gesaugt und die Menge und Verteilung des Filterrückstandes auf dem getrockneten Filterpapier visuell gegen einen Maßstab bestimmt. Gleichzeitig wird auch die Filtrationszeit gemessen. Der Test gibt Aufschluß über den Zustand der Dispersion im Hinblick auf die Feinheit der Partikel. Zu Einzelheiten sei auf eine Übersicht in **Melliand Textilber.** 10, 755 (1988) verwiesen.

Mischung IV (erfindungsgemäß)

50 Gew.-% Octyl-1,2PO,6EO-butylether

50 Gew.-% C_{12/14}-Kokosalkyloligoglucosid

Mischung V (erfindungsgemäß)

50 Gew.-% Octyl-1,2PO,6EO-butylether

50 Gew.-% C_{12/14}-Kokosfettsäure-N-methylglucamid

Mischung VI (zum Vergleich)

50 Gew.-% Octyl-1,2PO,5EO-butylether

50 Gew.-% C_{12/14}-Kokosalkyloligoglucosid

- 25 -

In 500 ml entionisiertem Wasser wurden bei 80°C 1,5 g - bezogen auf Feststoffgehalt - des Dispergiermittels (Mischungen IV bis VI) gelöst und mit Essigsäure auf pH 5 eingestellt. Unter Umrühren wurden der Lösung 0,3 g Farbstoff (Palanilscharlach RR) zugesetzt. Die Flotte wurde mit einer Geschwindigkeit von 3°C/min auf 120°C erhitzt und bei dieser Temperatur 30 min gehalten. Anschließend ließ man auf 80°C abkühlen und filtrierte durch eine Lage von zwei Rundfilterpapieren (oben MN 640 d, unten Blauband 589.3). Beurteilt wurde die Filtrationszeit sowie die Homogenität des Farbstoffverlaufs und des Rückstandes auf dem oberen Filterpapier:

- I homogen, keine Stippen
- II homogen, wenig Stippen
- III wenig homogen, einige Stippen
- IV inhomogen

Die Ergebnisse sind in Tab.5 zusammengefaßt.

Tab.5: Dispergiervermögen im AATCC-Filtertest

Bsp.	M	<u>tF</u> s	Beurteilung
16	IV	250	I
17	V	280	II
V14	VI	300	IV

Legende: M = Mischung
tF = Filtrationszeit

IV. Rezepturbeispiele**4.1. Maschinelle Geschirrspülmittel**

a)	Octyl-1,2PO,6EO-butylether	8,0 Gew.-%
	C _{12/14} -Kokosfettalkohol-3,5EO-NRE	4,0 Gew.-%
	Citronensäure-trinatriumsalz	3,0 Gew.-%
	Acryl-/Maleinsäure-Copolymer	4,0 Gew.-%
	Triethanolamin	4,0 Gew.-%
	Polymerer Glucoseacrylsäureester.	2,0 Gew.-%
	Nitrilotriacetat-trinatriumsalz .	1,0 Gew.-%
	Konservierungsmittel	0,5 Gew.-%
	Duft- und Farbstoffe	0,5 Gew.-%
b)	Acryl-/Maleinsäure-Copolymer	15,0 Gew.-%
	Citronensäure-trinatriumsalz	15,0 Gew.-%
	Natriumcarbonat	10,0 Gew.-%
	Natriumhydrogencarbonat	10,0 Gew.-%
	Octyl-1,2PO,6EO-butylether	2,0 Gew.-%
	C _{12/14} -Kokosfettalkohol-1PO-3EO .	2,0 Gew.-%
	Bleichaktivator	1,0 Gew.-%
	Enzyme	1,0 Gew.-%
	Duft- und Farbstoffe	1,0 Gew.-%
	ad 100 Gew.-% Wasser	

- 27 -

4.2. Klarspülmittel

a)	C _{12/14} -Fettalkohol-1PO,4EO	10,0 Gew.-%
	Octyl-1,2PO,6EO-butylether	5,5 Gew.-%
	Isopropylalkohol	12,0 Gew.-%
	Citronensäure	7,0 Gew.-%
	Duftstoffe	0,5 Gew.-%
	ad 100 Gew.-% Wasser	
b)	C _{12/14} -Fettalkohol-1PO,4EO	7,0 Gew.-%
	C _{12/14} -Fettsäure-N-methylglucamid	5,0 Gew.-%
	Octyl-1,2PO,6EO-butylether	4,5 Gew.-%
	Isopropylalkohol	12,0 Gew.-%
	Citronensäure	3,0 Gew.-%
	Duftstoffe	0,5 Gew.-%
	ad 100 Gew.-% Wasser	

4.3. Dispergiermittel für Farbstoffe

a)	C _{12/14} -Kokosfettalkohol-2,5EO-NRE	50,0 Gew.-%
	Octyl-1,2PO,6EO-butylether	50,0 Gew.-%
b)	C _{12/14} -Kokosalkyloligoglucosid ..	30,0 Gew.-%
	Octyl-1,2PO,7EO-butylether	70,0 Gew.-%
c)	C _{12/14} -Kokosalkyloligoglucosid ..	15,0 Gew.-%
	Octyl-1,2PO,7EO-butylether	70,0 Gew.-%
	C _{12/18} -Kokosfettalkohol-30 EO ...	15,0 Gew.-%

4.4. Metallreinigungsmittel

Natriummetasilicat	40 Gew.-%
Natriumcarbonat	10 Gew.-%
Natrium-tripolyphosphat	10 Gew.-%
Octyl-1,2PO,6EO-butylether	2 Gew.-%
C _{12/14} -Kokosalkylglucosid	2 Gew.-%
ad 100 Gew.-% Wasser	

4.5. Allzweckreiniger

Octyl-1,2PO,6EO-butylether	3 Gew.-%
C _{12/14} -Fettalkohol-1PO,4EO	2 Gew.-%
Octylsulfat-Natriumsalz	3 Gew.-%
Ölsäure-Natriumsalz	2 Gew.-%
Isopropylalkohol	4 Gew.-%
ad 100 Gew.-% Wasser	

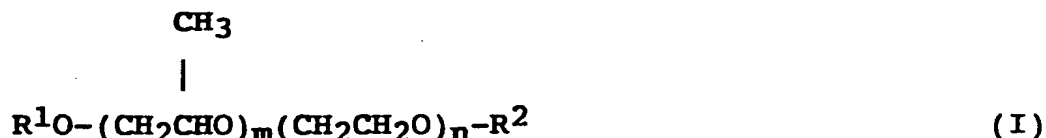
4.6. Flotationssammler für nichtsulfidische Erze

a)	Octyl-1,2PO,6EO-butylether	25 Gew.-%
	C _{12/14} -Fettalkohol-1PO,4EO	25 Gew.-%
	Ölsäure-Natriumsalz	50 Gew.-%
b)	Octyl-1,2PO,6EO-butylether	25 Gew.-%
	C _{12/14} -Kokosalkyloligoglucosid ..	25 Gew.-%
	Diocylsulfosuccinat	50 Gew.-%

Patentansprüche

1. Detergensgemische, enthaltend

a) Mischether der Formel (I),



in der R^1 für einen streng linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, m für Zahlen von 0,5 bis 2 und n für Zahlen von 6 bis 9 steht, und

- b) mindestens ein weiteres nichtionisches Tensid, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Fettalkoholpolyethylenglycolethern mit eingeengter Homologenverteilung, Fettalkoholpolypropylenglycol-polyethylenglycolethern, Fettsäurepolyglycolestern, Fettsäureamidpolyglycolethern, Fettaminpolyglycolethern, alkoxylierten Triglyceriden, Alkyl- und/oder oligoglykosiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden, Polyolfettsäureestern, Zuckerestern, Sorbitanestern, Polysorbaten, Phosphorsäureestern und Aminoxiden.

2. Detergensgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente a) Mischether der Formel (I) enthalten, in der R^1 für einen n-Octylrest, R^2 für einen

- 30 -

n-Butylrest, m für Zahlen von 1,2 bis 1,7 und n für Zahlen von 6 bis 8 steht.

3. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente b) Fettalkohol-polyethylenglycolether mit eingengter Homologenverteilung enthalten, die der Formel (II) folgen,



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und x für Zahlen von 1 bis 12 steht.

4. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente b) Fettalkohol-polypropylenglycol-polyethylenglycolether der Formel (III) enthalten,



in der R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, y für Zahlen von 1 bis 3 und z für Zahlen von 1 bis 5 steht.

5. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente b) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (IV) enthalten,

- 31 -



in der R^5 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

6. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente b) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (V) enthalten,



in der R^6CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

7. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10 enthalten.
8. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Wasser in Mengen von 10 bis 90 Gew.-% - bezogen auf die Gesamtmischung - enthalten.

- 32 -

9. Verwendung von Detergensgemischen nach den Ansprüchen 1 bis 8 zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP 94/02585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D1/825 B01F17/00 C23G1/24 B03D1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D B01F C23G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE,C,42 43 643 (HENKEL) 26 August 1993 see page 4, line 1 - line 15; claim 1; table 1 ---	1-3,7,8
X	EP,A,0 462 059 (CIBA-GEIGY) 18 December 1991 see claims 1-3 ---	1-3
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9117, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 91-122408 & JP,A,3 062 895 (KAO CORP) 18 March 1991 see abstract --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 December 1994

Date of mailing of the international search report

2 1. 12. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 94/02585

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9251, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 92-421170 & JP,A,4 318 100 (KAO CORP) 9 November 1992 see abstract ---	1-3,8,9
A	WO,A,91 14760 (HENKEL) 3 October 1991 see page 5, line 23 - page 6, line 15; claim 1 ---	1,5
A	EP,A,0 202 638 (BASF AG) 26 November 1986 see page 3, column 3, line 2 - line 47 -----	1,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International application No.

EP 94/02585

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-C-4243643	26-08-93	WO-A- 9414936	07-07-94
EP-A-0462059	18-12-91	JP-A- 5044161	23-02-93
WO-A-9114760	03-10-91	DE-A- 4009533	26-09-91
		CN-A- 1055197	09-10-91
EP-A-0202638	26-11-86	DE-A- 3518672	27-11-86
		DE-A- 3660767	27-10-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

T/EP 94/02585

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D1/825 B01F17/00 C23G1/24 B03D1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C11D B01F C23G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE,C,42 43 643 (HENKEL) 26. August 1993 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 15; Anspruch 1; Tabelle 1 ---	1-3,7,8
X	EP,A,0 462 059 (CIBA-GEIGY) 18. Dezember 1991 siehe Ansprüche 1-3 ---	1-3
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9117, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 91-122408 & JP,A,3 062 895 (KAO CORP) 18. März 1991 siehe Zusammenfassung --- -/-	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Dezember 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2 1. 12. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9251, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 92-421170 & JP,A,4 318 100 (KAO CORP) 9. November 1992 siehe Zusammenfassung ----	1-3,8,9
A	WO,A,91 14760 (HENKEL) 3. Oktober 1991 siehe Seite 5, Zeile 23 - Seite 6, Zeile 15; Anspruch 1 ----	1,5
A	EP,A,0 202 638 (BASF AG) 26. November 1986 siehe Seite 3, Spalte 3, Zeile 2 - Zeile 47 -----	1,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung: für selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

T/EP 94/02585

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-C-4243643	26-08-93	WO-A- 9414936	07-07-94
EP-A-0462059	18-12-91	JP-A- 5044161	23-02-93
WO-A-9114760	03-10-91	DE-A- 4009533	26-09-91
		CN-A- 1055197	09-10-91
EP-A-0202638	26-11-86	DE-A- 3518672	27-11-86
		DE-A- 3660767	27-10-88

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)